

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-049017

(43)Date of publication of application : 21.02.2003

(51)Int.Cl.

C08J 9/12
B29C 45/00
// B29K 81:00
B29K105:04
B29K105:16
C08L 81:02

(21)Application number : 2001-242048

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 09.08.2001

(72)Inventor : OKITA SHIGERU

(54) POLYPHENYLENE SULFIDE RESIN FOAMED MOLDED ARTICLE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polyphenylene sulfide resin foamed molded article which has a fine and homogeneous foamed state without deteriorating the original characteristics of the polyphenylene sulfide resin.

SOLUTION: This polyphenylene sulfide resin foamed molded article obtained by introducing the polyphenylene sulfide resin and a supercritical fluid into an injection molding machine and then injection-molding the mixture is characterized in that the natural logarithm of the melt index of the polyphenylene sulfide resin is 3.8 to 8.8.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-49017

(P2003-49017A)

(43) 公開日 平成15年2月21日 (2003.2.21)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト* (参考)
C 0 8 J 9/12	C E Z	C 0 8 J 9/12	C E Z 4 F 0 7 4
B 2 9 C 45/00		B 2 9 C 45/00	4 F 2 0 6
// B 2 9 K 81:00		B 2 9 K 81:00	
105:04		105:04	
105:16		105:16	
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 12 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-242048 (P2001-242048)

(22) 出願日 平成13年8月9日 (2001.8.9)

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 沖田 茂

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

東レ株式会社東京事業場内

F ターム (参考) 4F074 AA87 AC02 AC26 AC34 AE04

AG02 AG06 AG07 AG10 AG11

BA08 BA32 BA33 CA26 CB91

DA03 DA08

4F206 AA34 AB02 AB11 AB16 AB25

AG20 JA04 JF02 JF04

(54) 【発明の名称】 ポリフェニレンスルフィド樹脂発泡成形品

(57) 【要約】

【課題】 ポリフェニレンスルフィド樹脂本来の特性を損なわずに微細かつ均一な発泡状態を有するポリフェニレンスルフィド樹脂発泡成形品の提供。

【解決手段】 ポリフェニレンスルフィド樹脂と超臨界流体とを射出成形機に導入し、射出成形して得られるポリフェニレンスルフィド樹脂発泡成形品であって、前記ポリフェニレンスルフィド樹脂のメルトインデックスの自然対数値が3.8～8.8であることを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリフェニレンスルフィド樹脂と超臨界流体とを射出成形機に導入し、射出成形して得られるポリフェニレンスルフィド樹脂発泡成形品であって、前記ポリフェニレンスルフィド樹脂のメルトインデックス ($g/10min$) の自然対数値が3.8～8.8であることを特徴とするポリフェニレンスルフィド樹脂発泡成形品。

【請求項2】 前記ポリフェニレンスルフィド樹脂が、無機充填材を含有することを特徴とする請求項1記載のポリフェニレンスルフィド樹脂発泡成形品。

【請求項3】 前記無機充填材が、ガラス繊維、炭酸カルシウムおよび炭素繊維から選ばれた1種以上であることを特徴とする請求項2記載のポリフェニレンスルフィド樹脂発泡成形品。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】 本発明は、ポリフェニレンスルフィド樹脂本来の特性を損なわずに微細かつ均一な発泡状態を有するポリフェニレンスルフィド樹脂発泡成形品に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 ポリフェニレンスルフィド樹脂は、優れた成形性、機械特性、耐熱性、耐久性および耐薬品性などを有していることから、これらの特性を生かして自動車用途や電気・電子用途を始めとする種々の用途に広く利用されている。そして、ポリフェニレンスルフィド樹脂は、特に金属に比べて比重が小さいため、軽量化の目的で金属代替用途に使用されるケースが多いが、近年では更なる軽量化の要望が強い。

【0003】 しかしながら、ポリフェニレンスルフィド樹脂を用いて均一かつ微細な発泡状態を有する発泡成形品を製造する方法については現状では知られていない。

【0004】 一般に、樹脂発泡成形品を得る方法としては、例えば有機または無機の熱分解性発泡剤による発泡法および揮発性発泡剤による発泡法などが知られており、これらについては、「実用プラスチック成形加工事典」、産業調査会、1997年発行、第398～400ページに記載されているが、これらの発泡方法ではポリフェニレンスルフィド樹脂を微細かつ均一に発泡させることが難しく、結果としてポリフェニレンスルフィド樹脂が有する本来の特性が発揮できないという問題があった。

【0005】 一方、近年では、超臨界流体を用いた発泡成形技術の研究開発が盛んに行われており、射出成形機に樹脂と共に超臨界状態の窒素ガスや炭酸ガスを導入して発泡樹脂成形品を得るという射出成形技術が開発されている。

【0006】 例えば、超臨界流体を樹脂材料に連続的に導入して材料を発泡させて得られる発泡体（米国特許第

4473665号、米国特許第5158986号、米国特許5334356号、日本特許2625576号）、およびスチレン系樹脂50～99重量部とポリプロピレン樹脂1～50重量部からなる樹脂組成物を射出成形する際に超臨界流体を導入して発泡成形品を得る方法（特開平10-24436号公報）などが知られている。

【0007】 しかしながら、上記「実用プラスチック成形加工事典」、産業調査会、1997年発行、398～400ページに記載されている方法を単純にポリフェニレンスルフィド樹脂に適用したとしても、ポリフェニレンスルフィド樹脂に微細かつ均一な発泡状態を形成させることが難しい場合があり、結果としてポリフェニレンスルフィド樹脂が有する本来の特性が発揮できないという問題があることが判明した。

【0008】 また、上記米国特許第4473665号、米国特許第5158986号、米国特許5334356号、日本特許2625576号、および上記特開平10-24436号公報には、超臨界流体を用いた発泡射出成形方法については記載されているものの、ポリフェニレンスルフィド樹脂の発泡に関する記述については全く認められない。

【0009】 このように、ポリフェニレンスルフィド樹脂を用いて、その特性を損なわずに微細かつ均一な発泡状態を有する射出発泡成形品を得る方法はこれまで見出されていなかった。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上述した従来技術における問題点の解決を課題として検討した結果達成されたものである。

【0011】 したがって、本発明の目的は、ポリフェニレンスルフィド樹脂本来の特性を損なうことなく微細かつ均一な発泡状態を有するポリフェニレンスルフィド樹脂発泡成形品を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】 本発明らは、上記の課題を解決すべく検討した結果、特定のメルトインデックスを有するポリフェニレンスルフィド樹脂を用い、このポリフェニレンスルフィド樹脂と超臨界流体とを射出成形機に導入して射出成形することによって、上記の目的に合致したポリフェニレンスルフィド樹脂発泡成形品が得られることを見出し、本発明に到達した。

【0013】 すなわち、本発明のポリフェニレンスルフィド樹脂発泡成形品は、ポリフェニレンスルフィド樹脂と超臨界流体とを射出成形機に導入し、射出成形して得られるポリフェニレンスルフィド樹脂発泡成形品であって、前記ポリフェニレンスルフィド樹脂のメルトインデックス ($g/10min$) の自然対数値が3.8～8.8であることを特徴とする。

【0014】 そして、本発明のポリフェニレンスルフィド樹脂発泡成形品においては、前記ポリフェニレンスル

フィド樹脂が無機充填材を含有すること、および前記無機充填材がガラス繊維、炭酸カルシウムおよび炭素繊維から選ばれた1種以上であることが、いずれも好ましい条件である。

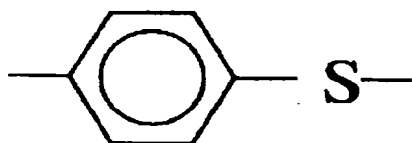
【0015】

【発明の実施の形態】以下、本発明のポリフェニレンスルフィド樹脂発泡成形品について詳細に説明する。なお、本発明において「重量」とは「質量」を意味する。

【0016】本発明で用いるポリフェニレンスルフィド樹脂とは、下記一般式(1)で表される繰り返し単位を有する重合体であり、前記繰り返し単位の含有量は、耐熱性の面から70モル%以上であることが好ましく、より好ましくは80モル%以上、特に好ましくは90モル%以上である。前記繰り返し単位の含有量が70モル%未満の場合には、耐熱性および剛性が低下する傾向が見られる。

【0017】

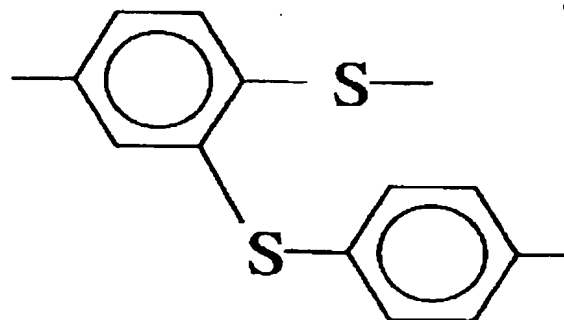
【化1】



【0018】ここで、前記一般式(1)で表される繰り返し単位以外の繰り返し単位としては、下記一般式(2)～(8)で表される構造単位が用いられる。

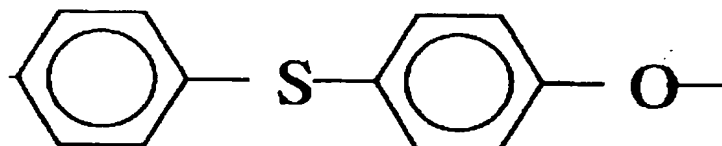
【0019】

【化2】



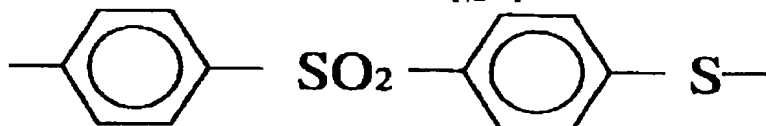
【0020】

【化3】



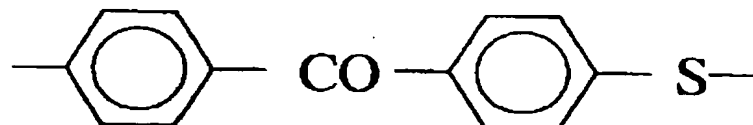
【0021】

【化4】



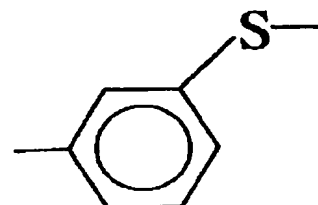
【0022】

【化5】



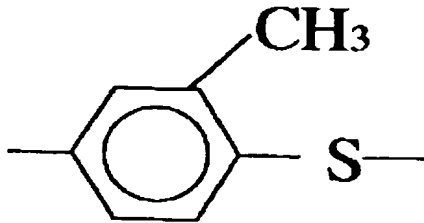
【0023】

【化6】



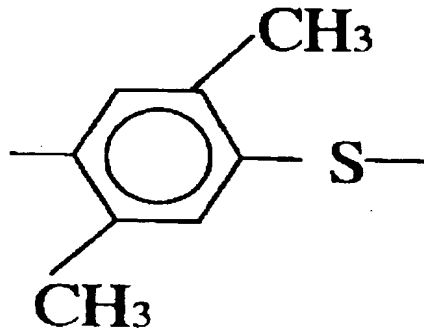
【0024】

【化7】



【0025】

【化8】



【0026】本発明で用いるポリフェニレンスルフィド樹脂は、長さ8mm、ノズル径2.095mmのオリフィスを用い、荷重5kg、温度315.6℃、サンプル量7g、サンプル仕込みから測定開始までのプレヒート時間5minでの条件で測定した時のメルトインデックス(g/10min)の自然対数値が3.8~8.8、好ましくは4.2~8.0、更に好ましくは4.6~7.8の範囲にあることを必須の要件とする。

【0027】ポリフェニレンスルフィド樹脂のメルトインデックスの自然対数値が上記の範囲を外れる場合には、微細かつ均一な発泡状態を形成させることができない。その理由については完全には明らかにされてはいないが、ポリフェニレンスルフィド樹脂と超臨界流体との粘度比およびポリフェニレンスルフィド樹脂末端と超臨界流体との親和性が、超臨界流体の分散性に大きく影響することに起因すると考えられ、メルトインデックスの自然対数値がこれらの因子と強い相関関係を有しているためであると予想される。

【0028】また、本発明で用いるポリフェニレンスルフィド樹脂の灰分は、450~500℃で炭化させた後、538℃で6時間灰化させた時の灰分残渣量で0.30重量%以下、好ましくは0.25重量%以下、更に好ましくは0.22重量%以下であることが望ましい。

【0029】このようなポリフェニレンスルフィド樹脂は、公知の方法、例えば特公昭45-3368号公報、特公昭52-12240号公報、および特開昭61-7332号公報などに記載されている方法を用いて製造することができる。

【0030】本発明においては、上記公報に記載されて

いる方法で得られたポリフェニレンスルフィド樹脂を、空气中加熱による架橋・高分子量化、窒素などのガス雰囲気下あるいは減圧下での熱処理、および有機溶剤・熱水・酸性水溶液・アルカリ性水溶液などによる洗浄などを施した上で使用してもよい。特に、有機溶剤で洗浄した場合には、低分子量成分が除去されるため、熔融成形時のガス発生、金型腐蝕が低減される。その場合に使用する有機溶剤としては、N-メチルピロリドン、N、N'-ジメチルホルムアミド、N、N'-ジメチルアセトアミド、1,3-ジメチルイミダゾリジノン、ヘキサメチルホスホンアミド、ピペラジノンなどの含窒素溶剤、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホン、スルホランなどのスルホン系溶剤、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、アセトフェノンなどのケトン系溶剤、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、1,4-ジオキサン、テトラヒドロフランなどのエーテル系溶剤、クロロホルム、メチレンジクロリド、四塩化炭素、トリクロロエチレン、ジクロロエチレン、クロルベンゼンなどのハロゲン系溶剤、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどのアルコール系溶剤、フェノール、クレゾールなどのフェノール系溶剤、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶剤、およびペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの飽和炭化水素系溶剤などが挙げられる。

【0031】また、洗浄に用いる酸性水溶液およびアルカリ性水溶液については、ポリフェニレンスルフィド樹脂を分解する作用のないものであれば特に制限はなく、例えば酢酸、塩酸、硫酸、リン酸、有機カルボン酸、有機スルホン酸、および各種水酸化アルカリ水溶液などが用いられる。

【0032】なお、ポリフェニレンスルフィド樹脂を、酸無水物、エポキシ基、イソシアネート基などの官能基を有する化合物で処理してから用いることもできる。

【0033】本発明で使用するポリフェニレンスルフィド樹脂は、無機充填材を含有していてもよい。

【0034】本発明で使用し得る無機充填材としては、一般に強化ポリフェニレンスルフィド樹脂に使用されるガラス繊維、炭酸カルシウムおよび炭素繊維が好ましいが、その他の様々な繊維状または非繊維状の充填材を用いることにより、さらに成形品表面性などの改善を図ることも可能である。ガラス繊維に代表される無機充填材の繊維径および繊維長については特に限定はない。その他の無機充填材の例としては、チタン酸カリウムウイスカ、酸化亜鉛ウイスカ、硼酸アルミニウムウイスカ、アラミド繊維、アルミナ繊維、炭化珪素繊維、セラミック繊維、アスベスト繊維、石こう繊維、金属繊維などの繊維状充填剤、ワラストナイト、ゼオライト、セリサイ

ト、カオリン、マイカ、クレー、パイロフィライト、ベントナイト、アスベスト、タルク、アルミナシリケートなどの珪酸塩、アルミナ、酸化珪素、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化鉄などの金属酸化物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ドロマイトなどの炭酸塩、硫酸カルシウム、硫酸バリウムなどの硫酸塩、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化アルミニウムなどの水酸化物、ガラスフレーク、ガラスビーズ、セラミックビーズ、窒化ホウ素、炭化珪素およびシリカなどの非繊維状充填材などが挙げられ、これらは中空であってもよい。これら充填材を複数種類併用することも可能である。また、これら繊維状/非繊維状の無機充填材を、イソシアネート系化合物、有機シラン系化合物、有機チタネート系化合物、有機ボラン系化合物、およびエポキシ化合物などのカップリング剤で同時にもしくは予備的に処理して使用することは、より優れた機械的特性や成形品外観を得る意味において好ましい。

【0035】無機充填材の添加量については特に制限はないが、通常はポリフェニレンスルフィド樹脂100重量部に対して5～1900重量部、好ましくはポリフェニレンスルフィド樹脂100重量部に対して10～900重量部、更に好ましくはポリフェニレンスルフィド樹脂100重量部に対して20～600重量部の範囲である。

【0036】さらに、ポリフェニレンスルフィド樹脂には、本発明の目的を損なわない範囲で、要求される特性に応じて、他のポリマー類、添加剤、結晶核剤、耐熱剤や紫外線吸収剤などの安定剤、難燃剤、帯電防止剤、可塑剤、滑剤、着色剤およびカップリング剤などを添加することも可能である。

【0037】また、本発明で用いられるポリフェニレンスルフィド樹脂に対し、エポキシ基、アミノ基、イソシアネート基、水酸基、メルカプト基およびウレイド基の中から選ばれた少なくとも1種の官能基を有するアルコキシシランを添加することは、機械的強度、靱性などの向上にとって有効である。かかる化合物の具体例としては、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 β -

(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランなどのエポキシ基含有アルコキシシラン化合物、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシランなどのメルカプト基含有アルコキシシラン化合物、 γ -ウレイドプロピルトリエトキシシラン、 γ -ウレイドプロピルトリメトキシシラン、 γ -(2-ウレイドエチル)アミノプロピルトリメトキシシランなどのウレイド基含有アルコキシシラン化合物、 γ -イソシアナトプロピルトリエトキシシラン、 γ -イソシアナトプロピルメチルジメトキシシラ

ン、 γ -イソシアナトプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -イソシアナトプロピルエチルジメトキシシラン、 γ -イソシアナトプロピルエチルジエトキシシラン、 γ -イソシアナトプロピルトリクロロシランなどのイソシアナト基含有アルコキシシラン化合物、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシランなどのアミノ基含有アルコキシシラン化合物、および γ -ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -ヒドロキシプロピルトリエトキシシランなどの水酸基含有アルコキシシラン化合物などが挙げられる。

【0038】かかるシラン化合物の好適な添加量は、ポリフェニレンスルフィド樹脂100重量部に対し、0.05～5重量部の範囲が選択される。

【0039】本発明で使用される超臨界流体としては、射出成形時に超臨界状態となって使用されるものであれば、特に制限はない。超臨界流体は単一物質であっても、混合物であってもかまわない。一般的には、二酸化炭素、窒素、アルゴンおよびヘリウムなどの不活性ガスが使用され、二酸化炭素および窒素が好ましく用いられ、特に好ましくは二酸化炭素である。

【0040】射出成形時に注入される超臨界流体の量については特に制限はないが、通常はポリフェニレンスルフィド樹脂100重量部に対して0.01～100重量部、好ましくは0.05～50重量部、更に好ましくは0.1～30重量部の範囲である。

【0041】射出成形中に熔融ポリフェニレンスルフィド樹脂に超臨界流体を注入する方法については特に制限はないが、たとえば、気体状態の不活性ガスをそのまま注入する方法、加圧して注入する方法、減圧して注入する方法、および液体状態または超臨界流体状態の不活性ガスをプランジャーポンプなどにより注入する方法などが挙げられる。

【0042】次に、本発明のポリフェニレンスルフィド樹脂発泡成形品を製造する方法の一例について、図1の構成概略図を用いて説明する。

【0043】まず、ポリフェニレンスルフィド樹脂ペレットAをホッパーBより供給し、加熱熔融させる。超臨界流体となる窒素や炭酸ガスなどの不活性ガスは、ガスボンベKより供給され、昇圧ポンプJによって昇圧された後、熔融したポリフェニレンスルフィド樹脂に供給される。この際、不活性ガスは超臨界流体となって供給されてもよいし、射出成形のシリンダー内に供給されてから超臨界流体になってもかまわない。シリンダーDの内部は、供給された不活性ガスが超臨界状態を保ち、熔融したポリフェニレンスルフィド樹脂内に短時間で溶解・拡散されるように、臨界温度以上かつ臨界圧力以上に保たれている。例えば、窒素の場合、臨界温度は-127℃、臨界圧力は3.5MPaであり、炭酸ガスの場合、

臨界温度は31℃、臨界圧力は7.4MPaである。

【0044】シリンダーD内にて熔融ポリフェニレンスルフィド樹脂と不活性ガスがスクリュウCによって混練され、更にスタティックミキサーEおよび拡散チャンバーFで熔融ポリフェニレンスルフィド樹脂と不活性ガスの完全相溶状態が形成され、続いてノズルGを通して金型IのキャビティHに射出され、圧力解放されて微細かつ均一な発泡状態を有するポリフェニレンスルフィド樹脂発泡成形品が形成される。

【0045】ここで、金型I内にカウンタープレッシャーを負荷させることにより発泡径をコントロールすることも可能であり、必要に応じてカウンタープレッシャー用ガスボンベLから不活性ガスを供給してもかまわない。その際の圧力としては特に制限は無いが、0.5～1.5MPaの範囲であることが好ましい。

【0046】また、金型I内で急激に圧力低下させて発泡を促進させる方法として、熔融したポリフェニレンスルフィド樹脂を金型IのキャビティH内に射出した後、金型のコアの一部または全部を後退させて金型内容積を急激に増大させてもかまわない。

【0047】本発明のポリフェニレンスルフィド樹脂発泡成形品は、一般にポリフェニレンスルフィド樹脂が適用し得るあらゆる用途に適用可能である。例えば、軽量化要求の大きい自動車分野としては、シリンダーヘッドカバー、タイミングベルトカバー、バランスシャフトギア、オイル制動バルブ、オイルレベルゲージ、オイルクリーナーケース、ラジエータータンク、ウォーターポンプインペラー、サーモスタットハウジング、クーリングファン、インタークーラータンク、エアーダクト、エアコントロールバルブ、エアレギュレーター、エアフロメーターハウジング、エアーダクトインテーク、サイレンサー、レゾネーター、排ガスポンプサイドシール、排ガスバルブ、キャブレター、ガソリン噴射ノズル、ピストンバルブ、キャブレターバルブ、サージタンク、フューエルフィルターハウジング、フューエルストレーナー、フューエルセグメンタルケース、キャニスター、EGITCHューブ、ソレノイドバルブ、ガソリンフロート、ガソリンチャンバー、フューエルチェックバルブ、フューエルインジェクター、フューエルインジェクターコネクター、フューエルインジェクターノズルカバー、フューエルフィルターキャップ、マスターシリンダーピストン、クラッチオイルリザーバー、スラストワッシャー、シフトアームコーティング、シフトレバーノブ、トランスミッションケース、トルコンスラストワッシャー、トランスミッションブッシュ、パワーステアリングタンク、ステアリングコラムカバー、ステアリングホーンパッド、ステアリングボールジョイント、ホイールフルキャップ、ホイールキャップセンター、ホイールセンターハブキャップ、ブレーキオイルリザーバー、ブレーキオイルフロート、ブレーキリザーバーキャップ、サイドブ

レーキワイヤープロテクター、ラジエーターグリル、フロントエンドバンパー、リアエンドバンパー、バンパーモールド、フロントフェンダー、サイドミラーステイ、サイドミラーハウジング、エンブレム、リトラクタブルヘッドランプカバー、電動ミラーベース、フューエルリッド、ボンネットフードルーパー、エクストラクトグリル、ドア、サイドルーパー、ドアラッチカバー、ドアサイドモールド、アウタードアハンドル、ピラールーパー、トランクロアバックフィニッシャー、トランクリアエプロン、ハッチバックスライドブラケット、ライセンスプレート、ライセンスプレートポケット、フューエルリッド、サンルーフフレーム、サイドモールド、ウィンドウピボット、ウィンドウガラススライダー、ウィンドウモールド、エアースポイラー、インストルメントパネルコア、リッドアウター、センタークラスター、スイッチ、アッパーガーニッシュ、リッドクラスター、メーターフード、メーターパネル、グローブボックス、チェンジレバーカバー、グローブボックスリッド、グローブボックスノブ、グローブドアアウター、アッシュトレイランプハウジング、アッシュトレイパネル、サンバイザーブラケット、サンバイザーシャフト、サンバイザーホルダー、ピラーガーニッシュ、ルームミラーステイ、レギュレーターハンドル、ドアトリム、インサイドドアロックノブ、インナーロックノブ、ウィンドウレギュレーターハンドル、ウィンドウレギュレーターハンドルノブ、ルーフサイドレールガーニッシュ、アームレストインサート、アームレストベース、アームレストガイド、リアシールドサイド、ヘッドレストガイド、シートベルトタンクプレート、シートベルトリトラクターギア、シートベルトバックル、シートベルトスルーアンカー、リッドクラスター、安全ベルト機構部品、クーラーシロッコファン、クーラーバキュームポンプ、エアコンマグネットクラッチボビン、エアコンアクチュエーター、コンプレッサーバルブ、エアーベンチレーションフィン、エアコン調節ツマミ、ヒーターコアタンク、ヒーターバルブ、ジェネレーターコイルボビン、ジェネレーターカバー、ジェネレーターブッシュ、サーキットボード、ブラシホルダー、コンデンサーケース、レギュレーターケース、スターターレバー、スターターコイルボビン、スターターインターバルギア、ディストリビューターポイントブッシュ、イグニッションコイルケース、イグニッションコイルボビン、ディストリビューター絶縁端子、ディストリビューターキャップ、スリーブベアリング、ヘリカルギア、バキュームコントローラー、ジャンクションボックス、ワイヤーハーネスコネクター、リレーターミナルベースケースコイルボビン、ヒューズボックス、スイッチベース、リレーケース、各種スイッチ基板、ランプソケット、ランプリフレクター、バックホーンハウジング、サイレントギア、パワーウィンドウスイッチ基板ケース、ワイパーレバー、ウォッシャーモーターハウジン

グ、ワイパーモーターインシュレーター、ワイパーアームヘッドカバー、ウォッシャーノズル、ワイパーアームヘッド、スピードメータードリブンギア、スピードメーターコントロール、メーターコネクター、回転センサー、スピードセンサー、パワーシートギアハウジング、ブラシホルダー、コンミューター、モーターギア、ボンネットクリップ、モールクリップ、内装クリップ、バンパークリップ、電気配線用バンドクリップ、アンテナインナーチューブ、フェンダー、スポイラー、ルーフレール、テールゲート、およびバンパーなどが挙げられる。

【0048】電気・電子用途としては、センサー、LEDランプ、コネクター、ソケット、抵抗器、リレーケース、スイッチ、コイルボビン、コンデンサー、バリコンケース、光ピックアップ、発振子、各種端子板、変成器、プラグ、プリント基板、チューナー、スピーカー、マイクロフォン、ヘッドフォン、小型モーター、磁気ヘッドベース、パワーモジュール、半導体、液晶、FDDキャリッジ、FDDシャーシ、モーターブラッシュホルダー、パラボラアンテナ、コンピューター関連部品、VTR部品、テレビ部品、アイロン、ヘアードライヤー、炊飯器部品、電子レンジ部品、音響部品、オーディオ・レーザーディスク（登録商標）・コンパクトディスク等の音声機器部品、照明部品、冷蔵庫部品、エアコン部品、タイプライター部品、ワードプロセッサ部品、オフィスコンピューター関連部品、電話器関連部品、ファクシミリ関連部品、および複写機関連部品などが挙げられる。

【0049】その他の用途としては、洗浄用治具、モーター部品、ライター、タイプライター等の機械関連部品、顕微鏡、双眼鏡、カメラ、時計等の光学機器、精密機械関連部品、水道蛇口コマ、混合水栓、ポンプ部品、パイプジョイント、水量調節弁、逃がし弁、湯温センサー、水量センサー、水道メーターハウジングなどの水廻り部品、医療機器、建材関係部品、家具用部品などが挙げられる。

【0050】

【実施例】以下に実施例を示し、本発明を更に具体的に説明する。本発明はこれら実施例の記載に限定されるものではない。また、実施例および比較例中に示された配合割合において特に注釈のない「%」は、全て重量%を意味する。

【0051】また、各種特性の評価は次に記載の方法により行った。

【ポリフェニレンスルフィド樹脂のメルトインデックス(MI)】

・130℃の熱風乾燥機で3時間乾燥したポリフェニレンスルフィド樹脂について、長さ8mm、ノズル径2.095mmのオリフィスを用い、荷重5kg、温度315.6℃、サンプル量7g、サンプル仕込みから測定開

始までのプレヒート時間5minでの条件で測定した。単位はg/10min。

【射出成形機】

- ・最大型締力 2000kN
- ・スクリー径 42mm (L/D=28)

【比重】

・得られた成形品を用い、ASTM D792に準じて測定した。

【気泡径】

・顕微鏡を用いた形態観察により、任意の気泡500個について気泡径を測定し、その平均値を気泡サイズとした。

【機械特性】

- ・引張特性：ASTM D638に準じて測定した。
- ・曲げ特性：ASTM D790に準じて測定した。

【そり、ひけ】

・得られた発泡成形品のそり、ヒケを目視により評価した。

【参考例1】ポリフェニレンスルフィド樹脂(A-1)の製造

攪拌機付きオートクレーブに、水酸化ナトリウム水溶液4.67kg(水酸化ナトリウム25モル)、50%水酸化ナトリウム2kg(水酸化ナトリウム25モル)ならびにN-メチル-2-ピロリドン8kgを仕込み、攪拌しながら徐々に昇温し、水3.8kgを含む留出水4.1Lを除去した。残留混合物に1,4-ジクロロベンゼン3.75kg(25.5モル)ならびにN-メチル-2-ピロリドン2kgを加えて230℃で1時間加熱した。反応生成物を温水で5回洗浄後、90℃、pH4の酢酸水溶液25L中に投入し、1時間攪拌した。ポリフェニレンスルフィド樹脂を濾過し、濾液のpHが7になるまで90℃のイオン交換水で洗浄した後、80℃で24時間真空乾燥した。得られたポリフェニレンスルフィド樹脂のメルトインデックスの自然対数値は8.52であった。

【参考例2】ポリフェニレンスルフィド樹脂(A-2)の製造

参考例1で得られたポリフェニレンスルフィド樹脂を、スパイラル型攪拌翼を備えた攪拌釜に仕込み、1L/minの空気を送り込みながら回転数60rpmで7時間攪拌した。得られたポリフェニレンスルフィド樹脂のメルトインデックスの自然対数値は5.70であった。

【参考例3】ポリフェニレンスルフィド樹脂(A-3)の製造

参考例1で得られたポリフェニレンスルフィド樹脂を、スパイラル型攪拌翼を備えた攪拌釜に仕込み、1L/minの空気を送り込みながら回転数60rpmで9時間攪拌した。得られたポリフェニレンスルフィド樹脂のメルトインデックスの自然対数値は4.00であった。

【参考例4】ポリフェニレンスルフィド樹脂(A-4)

の製造

攪拌機付きオートクレーブに、水酸化ナトリウム水溶液 4.67kg (水酸化ナトリウム25モル)、50%水酸化ナトリウム2kg (水酸化ナトリウム25モル) ならびにN-メチル-2-ピロリドン8kgを仕込み、攪拌しながら徐々に昇温し、水3.8kgを含む留出水 4.1Lを除去した。残留混合物に1,4-ジクロロベンゼン3.75kg (25.5モル) ならびにN-メチル-2-ピロリドン2kgを加えて230℃で25分加熱した。反応生成物を温水で5回洗浄後、90℃、pH4の酢酸水溶液25L中に投入し、45分攪拌した。ポリフェニレンスルフィド樹脂を濾過し、濾液のpHが7になるまで90℃のイオン交換水で洗浄した後、80℃で24時間真空乾燥した。得られたポリフェニレンスルフィド樹脂のメルトインデックスの自然対数値は8.98であった。

【参考例5】ポリフェニレンスルフィド樹脂(A-5)の製造

参考例1で得られたポリフェニレンスルフィド樹脂をスパイラル型攪拌翼を備えた攪拌釜に仕込み、1L/minの空気を送り込みながら回転数60rpmで14時間攪拌した。得られたポリフェニレンスルフィド樹脂のメルトインデックスの自然対数値は2.30であった。なお、以下の実施例では全て図1に構成概略を示した態様の射出成形機を使用した。シリンダー温度はノズル側からホッパー側に向けて、300℃/290℃/280℃/270℃のように設定した。また、成形品はASTM1号引張試験片および50mm×50mm×30mmサイズで厚み1.5mmの箱の2種を成形し、前者で比重、引張特性、曲げ特性を測定し、後者でソリ、ヒケの評価を行った。金型温度はいずれの場合も30℃とした。超臨界流体としては窒素または炭酸ガスを使用し、注入量はポリフェニレンスルフィド樹脂またはポリフェニレンスルフィド樹脂組成物100gに対して1gとした。

【実施例1～3】参考例1～3で製造したポリフェニレ

ンスルフィド樹脂A-1、A-2およびA-3のそれぞれに対して、ガラス繊維(旭ファイバーガラス製J A 523)を40重量%熔融混練した材料を使用し、超臨界流体として窒素ガスを用いて超臨界発泡射出成形を行った。得られた成形品の物性および外観の評価結果を表1に示す。

【実施例4～6】超臨界流体として炭酸ガスを用いた以外は、実施例1～3と同様にして超臨界発泡射出成形を行った。得られた成形品の物性および外観の評価結果を表1に併せて示す。

【実施例7～9】参考例1～3で製造したポリフェニレンスルフィド樹脂A-1、A-2およびA-3のそれぞれに対して、ガラス繊維(旭ファイバーガラス製J A 523)45重量%および炭酸カルシウム(同和カルファイン製K S S 1000)20重量%を熔融混練した材料を使用し、超臨界流体として窒素ガスを用いて超臨界発泡射出成形を行った。得られた成形品の物性および外観の評価結果を表1に併せて示す。

【実施例10～12】超臨界流体として炭酸ガスを用いた以外は、実施例7～9と同様にして超臨界発泡射出成形を行った。得られた成形品の物性及び外観の評価結果を表1に併せて示す。

【実施例13～15】参考例1～3で製造したポリフェニレンスルフィド樹脂A-1、A-2およびA-3のそれぞれに対して、PAN系炭素繊維(東レ製T300)を30重量%熔融混練した材料を使用し、超臨界流体として窒素ガスを用いて超臨界発泡射出成形を行った。得られた成形品の物性および外観の評価結果を表1に併せて示す。

【実施例16～18】超臨界流体として炭酸ガスを用いた以外は、実施例13～15と同様にして超臨界発泡射出成形を行った。得られた成形品の物性および外観の評価結果を表1に併せて示す。

【0052】

【表1】

表 1

実施例	ポリフェニレン スルフィド樹脂	フィラー 種類/配合量	超臨界流体	比重	気泡径 (μm)	引張特性		曲げ特性		そり*	ひけ*
						強度 (MPa)	破断伸度 (%)	強度 (MPa)	弾性率 (GPa)		
1	A-1 (参考例1)	GF/40wt%	窒素	1.53	5.2	165	2.5	209	10.0	○	○
2	A-2 (参考例2)	GF/40wt%	窒素	1.54	4.7	168	2.9	215	10.2	○	○
3	A-3 (参考例3)	GF/40wt%	窒素	1.51	5.1	165	2.6	208	9.9	○	○
4	A-1 (参考例1)	GF/40wt%	炭酸ガス	1.51	4.8	168	2.8	213	10.2	○	○
5	A-2 (参考例2)	GF/40wt%	炭酸ガス	1.51	4.5	171	3.1	217	10.4	○	○
6	A-3 (参考例3)	GF/40wt%	炭酸ガス	1.51	4.7	167	2.9	213	10.1	○	○
7	A-1 (参考例1)	GF/45wt% 炭酸ガス/20wt%	窒素	1.80	4.8	118	1.3	157	14.0	○	○
8	A-2 (参考例2)	GF/45wt% 炭酸ガス/20wt%	窒素	1.81	4.5	121	1.7	161	14.2	○	○
9	A-3 (参考例3)	GF/45wt% 炭酸ガス/20wt%	窒素	1.81	4.7	117	1.4	156	13.9	○	○
10	A-1 (参考例1)	GF/45wt% 炭酸ガス/20wt%	炭酸ガス	1.78	4.6	121	1.5	160	14.2	○	○
11	A-2 (参考例2)	GF/45wt% 炭酸ガス/20wt%	炭酸ガス	1.78	4.3	124	1.9	163	14.4	○	○
12	A-3 (参考例3)	GF/45wt% 炭酸ガス/20wt%	炭酸ガス	1.78	4.6	120	1.6	159	14.1	○	○
13	A-1 (参考例1)	CF/30wt%	窒素	1.32	5.3	159	1.7	202	16.0	○	○
14	A-2 (参考例2)	CF/30wt%	窒素	1.33	4.7	163	2.1	208	16.1	○	○
15	A-3 (参考例3)	CF/30wt%	窒素	1.33	5.2	158	1.8	201	15.9	○	○
16	A-1 (参考例1)	CF/30wt%	炭酸ガス	1.30	4.9	163	2.0	206	16.1	○	○
17	A-2 (参考例2)	CF/30wt%	炭酸ガス	1.29	4.5	166	2.4	210	16.4	○	○
18	A-3 (参考例3)	CF/30wt%	炭酸ガス	1.29	4.8	162	2.1	205	16.0	○	○

* ○: 7/1, 7/2が殆ど認められない △: 7/1, 7/2が若干認められる ×: 著しい7/1, 7/2が認められる

【0053】 [参考例6～8] 超臨界流体を注入しないこと以外は、実施例1～3と同様にして射出成形を行った。すなわち、通常の射出成形である。得られた成形品の物性および外観の評価結果を表2に示す。

[参考例9～11] 超臨界流体を注入しないこと以外は、実施例7～9と同様にして射出成形を行った。すなわち、通常の射出成形である。得られた成形品の物性および外観の評価結果を表2に示す。

よび外観の評価結果を表2に併せて示す。

[参考例12～14] 超臨界流体を注入しないこと以外は、実施例13～15と同様にして射出成形を行った。すなわち、通常の射出成形である。得られた成形品の物性および外観の評価結果を表2に併せて示す。

【0054】

【表2】

参考例	ポリフェニレン スルフィド樹脂	フィラー 種類/配合量	超臨界流体	比重	気泡径 (μm)	引張特性		曲げ特性		そり*	ひけ*
						強度 (MPa)	破断伸度 (%)	強度 (MPa)	弾性率 (GPa)		
6	A-1 (参考例1)	GF/40wt%	—	1.67	—	190	3.1	260	12.6	×	△
7	A-2 (参考例2)	GF/40wt%	—	1.67	—	195	3.5	268	12.6	×	△
8	A-3 (参考例3)	GF/40wt%	—	1.67	—	192	3.8	263	12.4	×	△
9	A-1 (参考例1)	GF/45wt% 炭酸ガス/20wt%	—	1.96	—	132	2.0	193	17.5	×	△
10	A-2 (参考例2)	GF/45wt% 炭酸ガス/20wt%	—	1.96	—	139	2.1	200	17.5	×	△
11	A-3 (参考例3)	GF/45wt% 炭酸ガス/20wt%	—	1.96	—	136	2.4	198	17.3	×	△
12	A-1 (参考例1)	CF/30wt%	—	1.44	—	183	2.4	252	20.0	×	△
13	A-2 (参考例2)	CF/30wt%	—	1.44	—	189	2.8	259	20.0	×	△
14	A-3 (参考例3)	CF/30wt%	—	1.44	—	185	3.0	256	19.8	×	△

* ○: 7/1, 7/2が殆ど認められない △: 7/1, 7/2が若干認められる ×: 著しい7/1, 7/2が認められる

【0055】 [比較例1～2] 参考例4～5で製造したポリフェニレンスルフィド樹脂A-4またはA-5を使用したこと以外は、実施例1と同様にして超臨界発泡射出成形を行った。得られた成形品の物性および外観の評価結果を表3に示す。

[比較例3～4] 参考例4～5で製造したポリフェニレンスルフィド樹脂A-4またはA-5を使用したこと以外は、実施例4と同様にして超臨界発泡射出成形を行った。得られた成形品の物性および外観の評価結果を表3

に併せて示す。

[比較例5～6] 参考例4～5で製造したポリフェニレンスルフィド樹脂A-4またはA-5を使用したこと以外は、実施例7と同様にして超臨界発泡射出成形を行った。得られた成形品の物性および外観の評価結果を表3に併せて示す。

[比較例7～8] 参考例4～5で製造したポリフェニレンスルフィド樹脂A-4またはA-5を使用したこと以外は、実施例10と同様にして超臨界発泡射出成形を行

った。得られた成形品の物性および外観の評価結果を表3に併せて示す。

【比較例9～10】参考例4～5で製造したポリフェニレンスルフィド樹脂A-4またはA-5を使用したこと以外は、実施例13と同様にして超臨界発泡射出成形を行った。得られた成形品の物性および外観の評価結果を表3に併せて示す。

【比較例11～12】参考例4～5で製造したポリフェニレンスルフィド樹脂A-4またはA-5を使用したこと以外は、実施例16と同様にして超臨界発泡射出成形を行った。得られた成形品の物性および外観の評価結果を表3に併せて示す。

【比較例13】参考例1で製造したポリフェニレンスルフィド樹脂A-1の60重量部に、ガラス繊維（旭ファイバーガラス製J A 5 2 3）40重量部を熔融混練して得たペレット100重量部に、熱分解性発泡剤として5-フェニルテトラゾール（永和化成工業“セルテトラ”PT5）を0.5重量部をドライブレンドした材料を使用し、超臨界流体を使用しない以外は、実施例1と同様にして射出成形を行った。得られた成形品の物性および外観の評価結果を表3に示す。

表 3

比較例	ポリフェニレン スルフィド樹脂	フィラー 種類/配合量	超臨界流体	比重	気泡径 (μm)	引張特性		曲げ特性		そり*	ひけ*
						強度 (MPa)	破断伸度 (%)	強度 (MPa)	弾性率 (GPa)		
1	A-4 (参考例4)	GF/40wt%	窒素	1.60	7.1	130	2.0	185	9.5	○	○
2	A-5 (参考例5)	GF/40wt%	窒素	1.60	7.2	133	2.2	188	9.4	○	○
3	A-4 (参考例4)	GF/40wt%	炭酸ガス	1.59	6.9	134	2.1	188	9.6	○	○
4	A-5 (参考例5)	GF/40wt%	炭酸ガス	1.60	6.8	136	2.5	191	9.6	○	○
5	A-4 (参考例4)	GF/45wt% 炭酸/20wt%	窒素	1.88	6.4	94	1.1	137	13.1	○	○
6	A-5 (参考例5)	GF/45wt% 炭酸/20wt%	窒素	1.89	6.3	97	1.4	141	13.0	○	○
7	A-4 (参考例4)	GF/45wt% 炭酸/20wt%	炭酸ガス	1.88	6.2	95	1.2	140	13.3	○	○
8	A-5 (参考例5)	GF/45wt% 炭酸/20wt%	炭酸ガス	1.88	6.2	99	1.5	143	13.4	○	○
9	A-4 (参考例4)	CF/30wt%	窒素	1.37	7.2	126	1.7	175	15.0	○	○
10	A-5 (参考例5)	CF/30wt%	窒素	1.38	7.1	130	2.1	178	14.9	○	○
11	A-4 (参考例4)	CF/30wt%	炭酸ガス	1.38	6.8	130	2.0	178	15.2	○	○
12	A-5 (参考例5)	CF/30wt%	炭酸ガス	1.38	6.9	133	2.3	181	15.2	○	○
13	A-1 (参考例1)	GF/40wt%	化学発泡	1.53	31.4	57	1.3	160	10.0	○	○
14	A-1 (参考例1)	GF/45wt% 炭酸/20wt%	化学発泡	1.80	28.9	41	1.0	119	14.1	○	○
15	A-1 (参考例1)	CF/30wt%	化学発泡	1.32	33.5	56	1.2	149	16.1	○	○

* ○：7/9、ひけが殆ど認められない △：7/9、ひけが若干認められる ×：悪い7/9、ひけが認められる

【0057】実施例1～3の結果より、メルトインデックスの自然対数値が3.8～8.8の範囲にあるポリフェニレンスルフィド樹脂にガラス繊維を配合した組成物を、超臨界発泡射出成形することにより、顕微鏡観察による発泡形態が微細・均一であり、軽量かつ物性に優れた成形品が得られることがわかる。また、ソリやヒケのない箱状成形品が得られることがわかる。実施例4～6の結果より、超臨界流体を窒素から炭酸ガスに変更しても、窒素を用いた実施例1～3と同様の効果が得られることがわかる。実施例7～9の結果より、メルトインデ

【比較例14】参考例1で製造したポリフェニレンスルフィド樹脂A-1の35重量部にガラス繊維（旭ファイバーガラス製J A 5 2 3）45重量部、炭酸カルシウム（同和カルファイン製K S S 1 0 0 0）20重量部を熔融混練して得たペレット100重量部に、熱分解性発泡剤として5-フェニルテトラゾール（永和化成工業“セルテトラ”PT5）を0.5重量部をドライブレンドした材料を使用し、超臨界流体を使用しない以外は、実施例7と同様にして射出成形を行った。得られた成形品の物性および外観の評価結果を表3に併せて示す。

【比較例15】参考例1で製造したポリフェニレンスルフィド樹脂A-1の70重量部にPAN系炭素繊維（東レ製T300）を30重量%熔融混練して得たペレット100重量部に、熱分解性発泡剤として5-フェニルテトラゾール（永和化成工業“セルテトラ”PT5）を0.5重量部をドライブレンドした材料を使用し、超臨界流体を使用しない以外は、実施例13と同様にして射出成形を行った。得られた成形品の物性および外観の評価結果を表3に併せて示す。

【0056】

【表3】

ックスの自然対数値が3.8～8.8の範囲にあるポリフェニレンスルフィド樹脂に、ガラス繊維および炭酸カルシウムを配合した組成物を超臨界発泡射出成形することにより、発泡が微細・均一であり、軽量かつ物性に優れた成形品が得られることがわかる。また、ソリやヒケのない箱状成形品が得られることがわかる。実施例10～12の結果より、超臨界流体を窒素から炭酸ガスに変更しても、窒素を用いた実施例7～9と同様の効果が得られることがわかる。実施例13～15の結果より、メルトインデックスの自然対数値が3.8～8.8の範囲

にあるポリフェニレンスルフィド樹脂に炭素繊維を配合した組成物を超臨界発泡射出成形することにより、発泡が微細・均一であり、軽量かつ物性に優れた成形品が得られることがわかる。また、ソリやヒケのない箱状成形品が得られることがわかる。実施例16～18の結果より、超臨界流体を窒素から炭酸ガスに変更しても、窒素を用いた実施例13～15と同様の効果が得られることがわかる。参考例6～14の結果より、通常の射出成形で得られた成形品は、機械物性は優れているが、箱状成形品ではソリやヒケが観察され、この点で問題のあることがわかる。比較例1～4の結果より、メルトインデックスの自然対数が3.8～8.8の範囲にないポリフェニレンスルフィド樹脂にガラス繊維を配合した組成物を、超臨界発泡射出成形した場合には、ソリ、ヒケのない成形品が得られるものの、比重、気泡径が大きく、物性が低いことがわかる。比較例5～8の結果より、メルトインデックスの自然対数が3.8～8.8の範囲にないポリフェニレンスルフィド樹脂にガラス繊維および炭酸カルシウムを配合した組成物を、超臨界発泡射出成形した場合には、ソリ、ヒケのない成形品が得られるものの、比重、気泡径が大きく、物性が低いことがわかる。比較例9～12の結果より、メルトインデックスの自然対数が3.8～8.8の範囲にないポリフェニレンスルフィド樹脂に炭素繊維を配合した組成物を、超臨界発泡射出成形した場合には、ソリ、ヒケのない成形品が得られるものの、比重、気泡径が大きく、物性が低いことがわかる。比較例13の結果より、メルトインデックスの自然対数が3.8～8.8の範囲にあるポリフェニレンスルフィド樹脂にガラス繊維

維および炭酸カルシウムを配合した組成物を用いても、化学発泡剤による発泡射出成形した場合には、ソリ、ヒケのない成形品が得られるものの、比重、気泡径が大きく、物性が低いことがわかる。比較例15の結果より、メルトインデックスの自然対数が3.8～8.8の範囲にあるポリフェニレンスルフィド樹脂に炭素繊維を配合した組成物を用いても、化学発泡剤による発泡射出成形した場合には、ソリ、ヒケのない成形品が得られるものの、比重、気泡径が大きく、物性が低いことがわかる。

【0058】

【発明の効果】以上説明したように、本発明のポリフェニレンスルフィド樹脂発泡成形品は、ポリフェニレンスルフィド樹脂の特性を保持したまま、微細かつ均一な発泡状態を有するものであり、軽量化が可能である上に、ヒケやソリが少ないという優れた特性を有するものである。したがって、本発明によれば、各種ポリフェニレンスルフィド樹脂成形品の軽量化と共に、外観および寸法精度の向上を図ることができる。

【図面の簡単な説明】

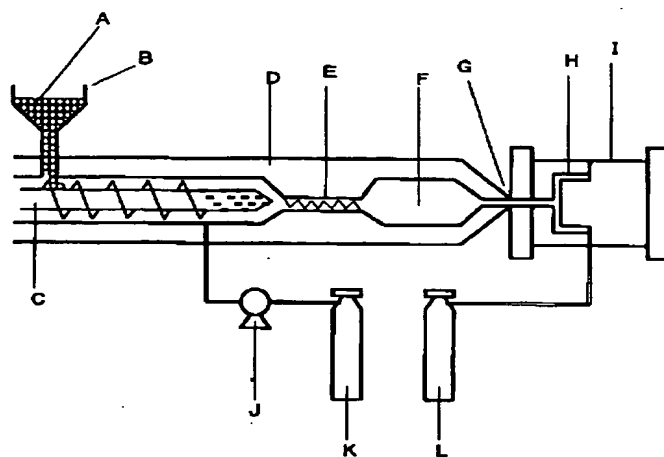
【図1】本発明で使用する射出成形機の一例を示す概略構成図である。

【符号の説明】

- A ポリフェニレンスルフィド樹脂ペレット
- B ホッパー
- C スクリュー
- D シリンダー
- E スタティックミキサー
- F 拡散チャンバー
- G ノズル
- H キャビティ（成形品）
- I 金型
- J 昇圧ポンプ
- K ガスポンベ
- L カウンタープレッシャー用ガスポンベ

【図1】

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷
C 0 8 L 81:02

識別記号

F I
C 0 8 L 81:02

テーマコード* (参考)